第28卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.2
2016年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2016

Cl^-和SO_4^{2-}对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响

易 博[1] 林德源[2] 陈云翔[2] 戴念维[1] 杜旭辉[1] 张俊喜[1]

1. 上海电力学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室 上海 200090;
2. 国网福建省电力有限公司电力科学研究院 福州 350007

摘要: 采用极化曲线和电化学阻抗技术研究了模拟液中Cl^-/SO_4^{2-}比例及溶液浓度对钢筋在模拟混凝土孔隙液中腐蚀行为的影响。结果表明:当模拟液中$m(Cl^-)/m(SO_4^{2-})$为1.5时,即溶液为亚氯盐渍土模拟液时,钢筋的腐蚀速率最大。钢筋的腐蚀速率随溶液中SO_4^{2-}含量的增加呈先增大后减小趋势,在模拟混凝土孔隙液介质中,一定含量的SO_4^{2-}会促进钢筋的腐蚀,而通过成比例增加溶液中SO_4^{2-}及Cl^-的含量,模拟腐蚀的渐变过程,发现钢筋的腐蚀速率逐渐减小。电镜形貌分析进一步说明腐蚀速率的减小与钢筋电极表面盐膜形成而导致的阴极过程扩散阻力有关。

关键词: 钢筋 模拟混凝土孔隙液 Cl^- SO_4^{2-}

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)02-0097-06

Effect of Cl^- and SO_4^{2-} on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions

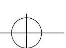
YI Bo[1], LIN Deyuan[2], CHEN Yunxiang[2], DAI Nianwei[1], DU Xuhui[1], ZHANG Junxi[1]

1. Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. Electric Power Research Institute of State Grid Fujian Electric Power Co. Ltd., Fuzhou 350007, China

Abstract: The corrosion characteristics of reinforced steel in simulated concrete pore solutions with different amount of chloride ion and sulfate ion were investigated by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the corrosion rate of reinforced steel rose firstly and then declined with the increasing SO_4^{2-} concentration in the solutions. The corrosion rate of the reinforced steel was the highest in a simulated sub-chloride saline soil solution ($m(Cl^-)$ / $m(SO_4^{2-})$=1.5). This suggested that addition of certain amount of SO_4^{2-} can enhance the corrosion of reinforced steel. The corrosion rate of reinforced steel decreased gradually with the proportionally increasing amount of SO_4^{2-} and Cl^- in the solutions, which may be ascribed to the formation of a thick salt film on the steel surface and thereby lead to the increase of diffusion resistance for cathode process.

Key words: reinforced steel, simulated concrete pore solution, Cl^-, SO_4^{2-}

定稿日期: 2015-05-21
基金项目: 国家电网重点科研课题项目 (gwkj2012-010-II-2)和国家自然科学基金项目 (50771062) 资助
作者简介: 易博,男,1988年生
通讯作者: 张俊喜,E-mail: zhangjunxi@shiep.edu.cn,研究方向为材料腐蚀电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.114



1 前言

大量工程实践证明，钢筋混凝土结构中钢筋的锈蚀是影响服役结构耐久性的主要因素，Cl^-的侵蚀又是引起钢筋腐蚀的首要因素[1-4]。环境中的Cl^-扩散到钢筋-混凝土界面区，逐渐累积到一定含量并超过临界值时，钢筋表面的钝化膜就会发生破裂，继而发生腐蚀[5-9]。滨海以及西部盐湖的盐渍土地域含有大量的氯盐、硫酸盐等侵蚀性盐成分，混凝土拌合过程的盐污染以及离子向混凝土的渗透会导致SO_4^{2-}和Cl^-在混凝土中富集，久而久之出现混凝土层电阻率降低、Cl^-结合能力下降，内部钢筋锈蚀现象等[10-12]。

Cl^-在诱导钢筋发生腐蚀的过程中起到关键作用，SO_4^{2-}和Cl^-共同作用时钢筋在腐蚀起始阶段相应的腐蚀动力学则会发生改变[13]。一些研究[11,14-17]指出，对于普通硅酸盐材质的混凝土而言，SO_4^{2-}会优先与混凝土中的铝酸三钙 (C_3A) 结合，使得混凝土对Cl^-的结合作用减弱，混凝土孔隙中的自由Cl^-含量增高，钢筋的腐蚀速率增大。Saleem 等[13]也指出，SO_4^{2-}的存在降低了混凝土对Cl^-的结合作用，混凝土孔隙液中自由Cl^-含量增加，同时SO_4^{2-}与Cl^-共同存在时混凝土层电阻率较单独的Cl^-环境下低。De-hwah 等[14]研究了钢筋混凝土试件在5%NaCl以及5%NaCl溶液中分别添加1%、2.5%、4%的Na_2SO_4的腐蚀状况，结果表明钢筋的腐蚀速率随溶液中SO_4^{2-}含量以及浸泡时间的增加而增大，即SO_4^{2-}含量增大到4%时，对应的钢筋的腐蚀速率并未出现下降。刘晓敏[18]在pH值为11.35，Cl^-浓度为0.5 mol/L，SO_4^{2-}浓度分别为0，0.4 和0.8 mol/L的模拟液中对钢筋电极进行极化曲线测试，结果表明硫酸根在含有Cl^-的模拟液中具有明显的缓蚀作用。这说明不同浓度及比例的SO_4^{2-}和Cl^-对钢筋混凝土腐蚀的影响，以及具体的SO_4^{2-}和Cl^-交互作用机制尚不清楚。本工作通过极化曲线法和电化学阻抗的测试实验进一步研究了离子侵入的渐变过程中，盐渍土中Cl^-和SO_4^{2-}的浓度及比例对钢筋腐蚀作用的影响，分析了SO_4^{2-}对Cl^-腐蚀起促进作用的浓度比例范围。

2 实验方法

以建筑用直径10 mm的Q235光圆钢筋为实验材料，其主要化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.15，Mn 0.50，Si 0.26，S 0.02，P 0.02，Fe余量。将钢筋加工成Φ10 mm×5 mm尺寸的圆柱形试样，并在试样的一个端面焊接引出包封的Cu导线，另一个端面作为工作面。除工作面外其他部分均用环氧树脂封装，制成用于电化学测试的工作电极。测试前先依次用400#、1000#、2000#的金相砂纸将电极工作面逐级打磨至光亮，然后经无水乙醇、去离子水清洗后，吹干后置于干燥器待用。

我国交通部颁布的《公路路基设计规范》(JTG D30—2004) 中对盐渍土地基的类型作了一系列的划分，例如盐渍土中依总含盐含量大小可分为：弱盐渍土1.11%、中盐渍土3.64%、强盐渍土15.9%和过盐渍土23.2%。按所含盐分中Cl^-/SO_4^{2-}比例分别为：氯盐渍土5、亚氯盐渍土1.5、亚硫盐渍土0.5以及硫盐渍土0.2。

在本研究中，结合盐渍土的类型特征，以饱和$Ca(OH)_2$+0.1 mol/L NaOH的溶液作为模拟混凝土孔隙液，pH值保持为13.5。向孔隙液中分别添加NaCl、Na_2SO_4，使溶液中Cl^-和SO_4^{2-}达到一定的比例及浓度，以模拟不同的盐渍土环境，且溶液均采用去离子水配置。为了模拟离子侵入浓度渐变增加的过程，向氯盐渍土、亚氯盐渍土、亚硫盐渍土、硫盐渍土4类模拟液中 (文中依次标记为A，B，C，D) 采取每隔5 d加盐的方法，使模拟液的浓度由弱盐渍土类别逐步过渡到过盐渍土类别 (文中盐渍土的弱，中，强，过的类别分别标记为：1，2，3，4)，每种侵蚀环境浸泡的第3 d进行电化学测试。最后采用XL30型扫描电镜 (SEM) 来观察不同环境钢筋电极表面微观形貌的变化，比较其差异。

电化学测试采用PARSTAT 2273电化学工作站，在室温条件下 ((25±2) ℃) 待开路电位稳定后先进行电化学阻抗的测试，然后作弱极化曲线测试。电化学阻抗测试频率10^5~10^{-2} Hz，扰动幅值±10 mV，极化曲线测试扫描范围±70m V *vs* OCP，扫描速率1 mV/s。极化曲线数据采用Corshow拟合分析，电化学阻抗谱数据采用ZsimpWin软件解析，每种模拟液环境测试平行试样至少4个，并求取解析数据的平均值。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线测试结果及分析

图1为钢筋在不同盐渍土模拟液中的极化曲线测试结果，对测试曲线分别进行解析得到对应的E_{corr}和I_{corr}数值，如表1所示。钢筋在不同盐渍土模拟液中的I_{corr}数值大小及其总体变化规律能直接地反映出不同模拟液对钢筋的腐蚀作用的差别，因此将I_{corr}数值作成如图2所示的3D bars图。

为了叙述的简略，对不同类型及浓度的模拟盐渍土溶液采用简写的方式，例如亚氯盐渍土模拟液简写为B-亚氯，中盐渍土简写为2-中。

结合图2及表1可知，不同组成类别的盐渍土模

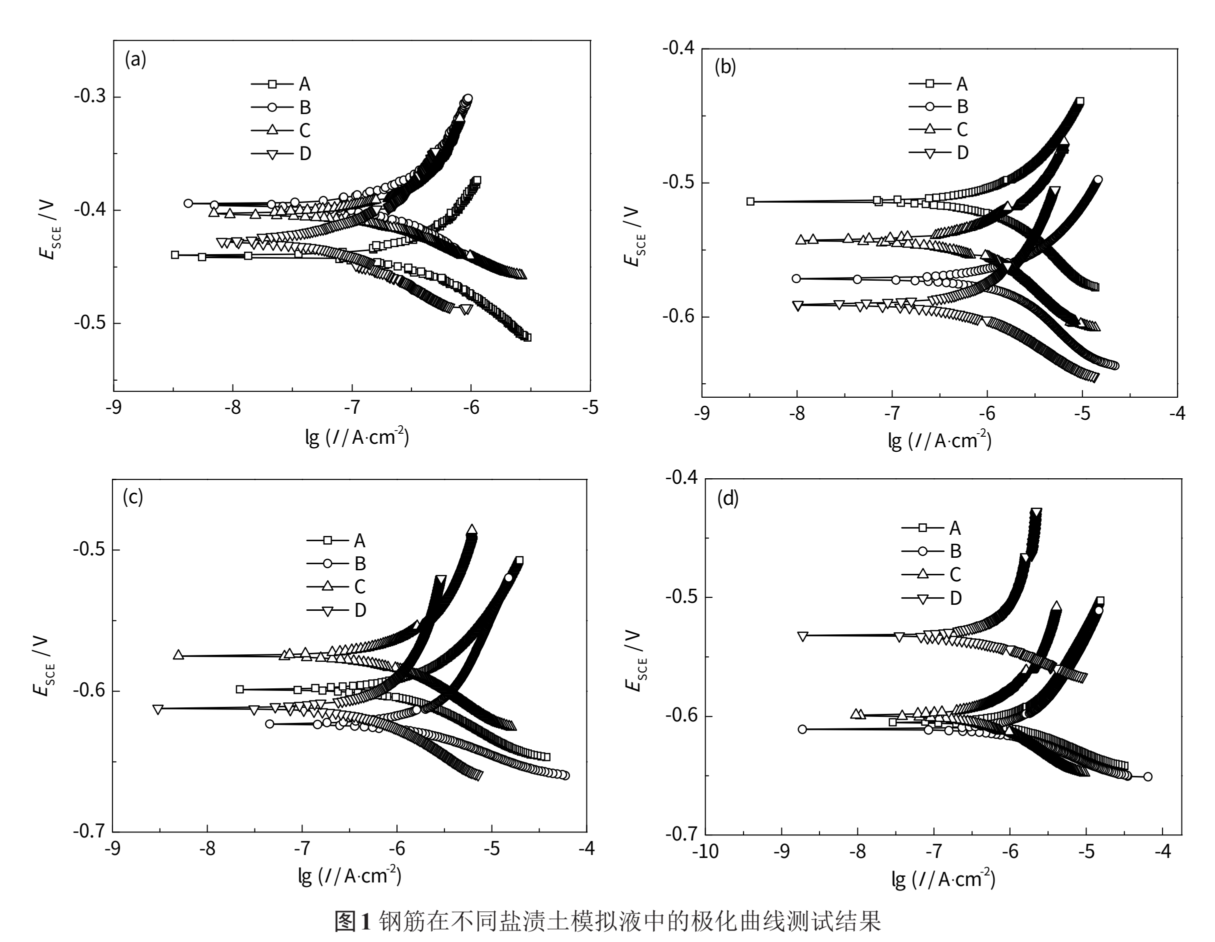


图1 钢筋在不同盐渍土模拟液中的极化曲线测试结果

Fig.1 Polarization test results of reinforcing steel under different simulated saline soil solution: (a) simulated chloride saline soil solution, (b) simulated sub-chloride saline soil solution, (c) simulated sub-sulfate saline soil solution, (d) simulated sulfate saline soil solution

表1 腐蚀电位和腐蚀电流密度测量均值

Table 1 Measured average values of E_{corr} and I_{corr}

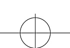
Type	A-chloride		B-sub chloride		C-sub sulfate		D-sulfate	
	E_{corr}	I_{corr}	E_{corr}	I_{corr}	E_{corr}	I_{corr}	E_{corr}	I_{corr}
Low	−0.427	0.380	−0.407	0.592	−0.411	0.358	−0.424	0.187
Medium	−0.550	3.160	−0.557	3.796	−0.570	1.985	−0.573	1.291
High	−0.599	2.895	−0.616	3.308	−0.638	2.060	−0.623	1.638
Excessive	−0.611	1.946	−0.617	1.978	−0.626	0.871	−0.584	0.842

拟液，随着溶液浓度及浸泡时间的增加，钢筋的E_{corr}逐渐减小。弱盐渍土浓度范围内，钢筋的I_{corr}数值明显的随液中SO_4^{2-}含量的增加呈先增大后减小趋势，当模拟液中$m(Cl^-)/m(SO_4^{2-})$为1.5时，即亚氯盐渍土模拟液中钢筋的I_{corr}数值最大，为0.592 μA·cm^{-2}。一些研究[15-17]也指出，SO_4^{2-}与Cl^-共同作用时，增大侵蚀环境中的SO_4^{2-}浓度，钢筋腐蚀速率会增大。Al-Amoudi等[15]研究表明，处于NaCl、Na_2SO_4复合溶液中的钢筋混凝土腐蚀速率明显较单独NaCl溶液中腐蚀速率大，并且将15.7%NaCl溶液中Na_2SO_4的浓度由0.55%提高到2.10%时，腐蚀速率增大约2倍，这一研究结果与本实验中的趋势是一致的。也就是说，随着盐渍土环境中SO_4^{2-}与Cl^-不断入侵到混凝土与钢筋的界面时，入侵的不同阶段对钢筋的腐蚀影响存在差异。

模拟液其他浓度范围，钢筋的I_{corr}数值也呈现类似的规律，亚氯盐渍土模拟液中钢筋的腐蚀速率最大。当溶液浓度达到2-中时，腐蚀电流密度值迅速增大一个数量级，其后增加溶液的浓度，不同类别溶液中钢筋的腐蚀速率逐渐减小。

3.2 电化学阻抗测量结果分析

图3为钢筋在不同类别盐渍土模拟液中电化学



阻抗谱 (EIS) 的Nyquist图，通过EIS数据解析，得到其对应的等效电路如图4所示，图4a图为带有一个时间常数的等效电路图，R_s为溶液电阻，R_{ct}为钢筋/溶液界面电荷转移电阻，采用常相位原件Q_{dl}代替双电层电容C。图4b为具有两个时间常数的等效电路，Q_l和R_l分别为钢筋电极表面膜层的电容和电阻。

弱浓度范围时不同类别模拟液中钢筋的阻抗谱均呈具有一个时间常数的单容抗弧，可用图4a中的等效电路进行解析。而其他浓度范围时，钢筋的阻抗谱低频段与中高频段分别呈两段圆弧，具有两个时间常数，可用图4b中的等效电路进行解析，表2为各个阻抗谱进行解析得到相应的R_l和R_{ct}数值。

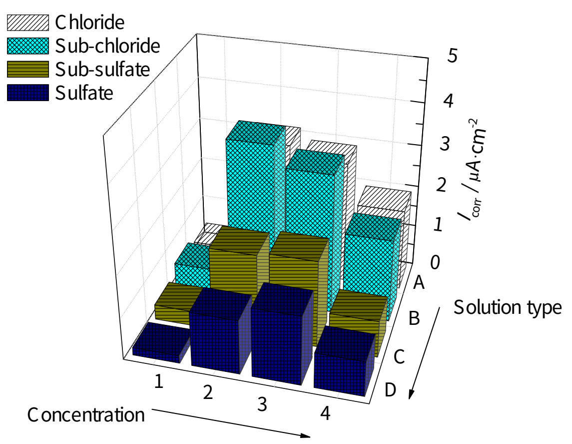


图2 腐蚀电流密度数值的3D图

Fig.2 3D bars graph of corrosion current density values

由拟合的结果看，不同浓度范围内，钢筋的电荷转移电阻R_{ct}数值随溶液中SO_4^{2-}含量的增加呈先减小后增大趋势，亚氯盐渍土模拟液中钢筋的R_{ct}数值最小。不同种类的模拟溶液，随着溶液浓度的增加，R_{ct}数值逐步下降并趋稳。不同类别盐渍土模拟液中，当溶液浓度达到中盐渍土时，表面膜电阻R_l数值较大，并随浸泡时间和溶液浓度的增加，逐渐减小，亚氯盐渍土模拟液中钢筋的R_l始终保持数值最小。对不同浓度及比例的SO_4^{2-}和Cl^-的盐渍土模拟液中钢筋电极作电化学阻抗测试，结果表明钢筋腐蚀速率随溶液中Cl^-/SO_4^{2-}比例的减小呈先增大后减小趋势。当模拟液所含总盐浓度较高时，总含盐量增加，在阻抗谱中由一个时间常数转变为两个时间常数，表明在钢筋表面逐渐形成了盐膜，盐膜的形成抑制了钢筋腐蚀过程中去极化剂的传质过程，使得钢筋腐蚀速率逐渐减小。

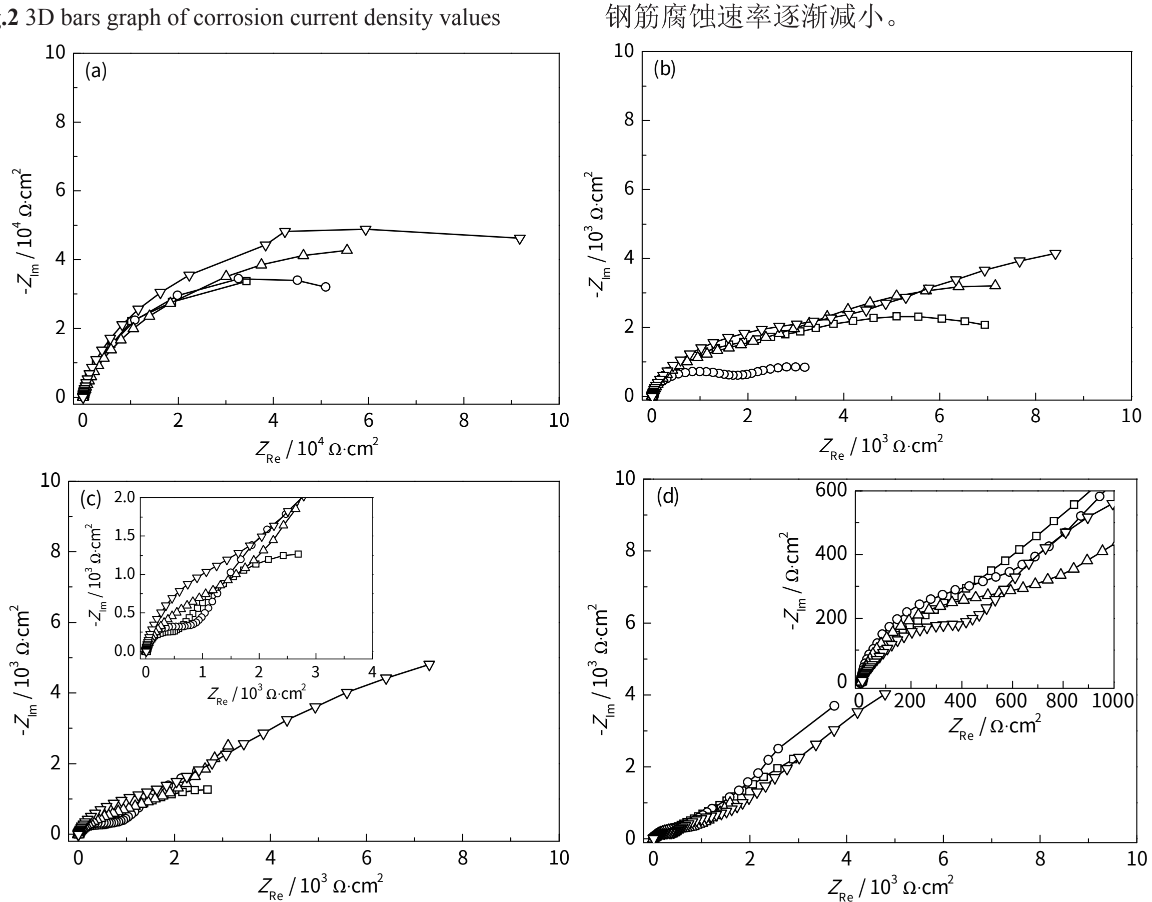


图3 钢筋在不同盐渍土模拟液中的电化学阻抗谱

Fig.3 Nyquist plots of reinforcing steel under different simulated saline soil solution: (a) simulated chloride saline soil solution, (b) simulated sub-chloride saline soil solution, (c) simulated sub-sulfate saline soil solution, (d) simulated sulfate saline soil solution

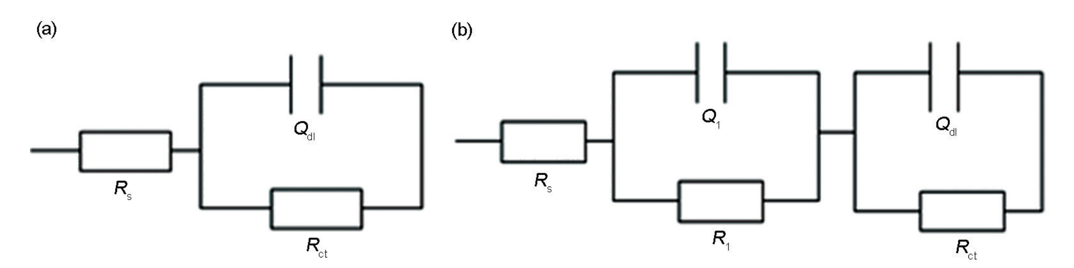


图4 钢筋不同类别盐渍土模拟液中的等效电路

Fig.4 Equivalent circuit models of reinforcing steel under different simulated saline soil solution with low (a) and higher (b) concentration of erosion salts, solution with concentration of erosion salts

表2 阻抗拟合得到膜电阻 R_1 电荷转移电阻 R_{ct} 数值表

Table 2 Fitting results of R_1 and R_{ct}

(Ω·cm²)

Type	A-chloride		B-sub chloride		C-sub sulfate		D-sulfate	
	R_1	R_{ct}	R_1	R_{ct}	R_1	R_{ct}	R_1	R_{ct}
Low	---	6.200×10^4	---	5.700×10^4	---	7.025×10^4	---	1.035×10^5
Medium	3256	2270	1545	2071	2559	3346	2901	3623
High	905.7	540.8	1125	493.0	1834	568.4	1756	1721
Excessive	963.8	395.1	947.5	367.1	1213	561.6	1147	630.2

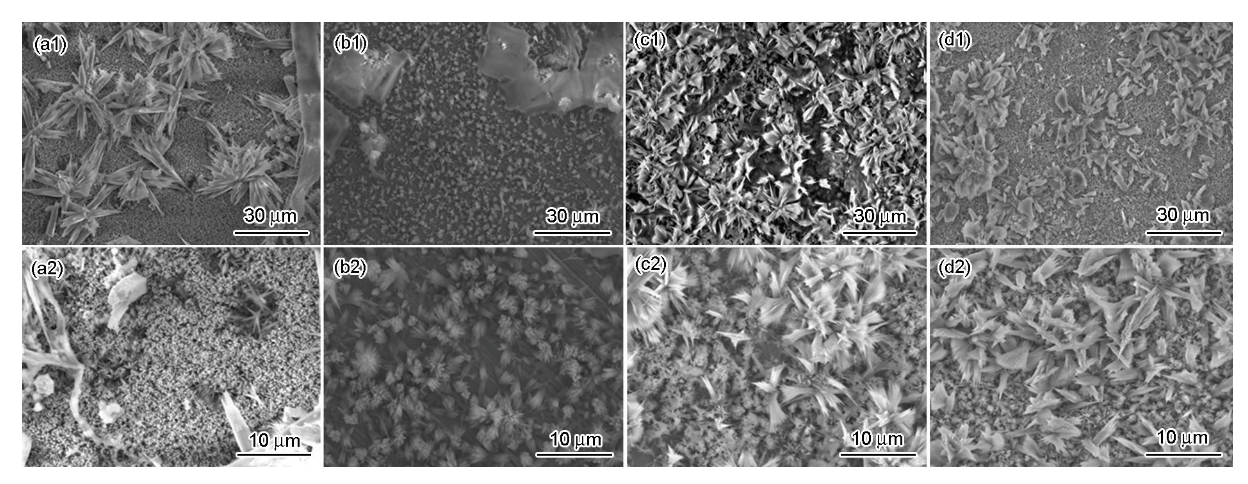


图5 不同模拟液环境下钢筋电极表面形貌图

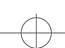
Fig.5 SEM images of reinforcing steel electrode under different simulated saline soil solution: (a1, a2) simulated chloride saline soil solution, (b1, b2) simulated sub-chloride saline soil solution, (c1, c2) simulated sub-sulfate saline soil solution, (d1, d2) simulated sulfate saline soil solution

3.3 钢筋的表面形貌分析

图5为4类不同盐渍土模拟液中钢筋电极表面的SEM像。可知，氯盐渍土模拟液中钢筋电极表面覆盖沉积盐膜较为疏松，盐膜上还有大颗粒针状结晶物附着。亚氯盐渍土模拟液中电极表面有大量花瓣状盐结晶及少量片状盐颗粒附着，对表面进行细微观察发现花瓣状盐颗粒结晶附着较为分散。亚硫盐渍土、硫盐渍土模拟液中钢筋电极表面覆盖有非常致密的沉积盐膜，盐膜表面花瓣状盐颗粒结晶密集附着，但均未观察到大颗粒的结晶或者缺陷区域。表面形貌分析结果表明：浓度渐变过程中，钢筋表面沉积膜层变得致密，钢筋腐蚀阴极过程的扩散阻力增大，腐蚀速率减小[19,20]。此外溶液中Cl^-、SO_4^{2-}含量不同会影响表面沉积层的形貌，造成不同类别盐渍土模拟液中钢筋腐蚀速率的差异，Cl^-/SO_4^{2-}比例较高的氯盐渍土模拟液及亚氯盐渍土模拟液中，电极表面沉积盐膜较为疏松，有利于腐蚀反应的进行，这与电化学阻抗谱的测试结果是一致的。

4 结论

(1) 对不同浓度及比例的SO_4^{2-}和Cl^-的盐渍土模拟液中钢筋电极进行了电化学测试，结果当模拟液中 $m(Cl^-)$ / $m(SO_4^{2-})$ 为1.5时，即溶液为亚氯盐渍土



模拟液时，钢筋的腐蚀速率最大。钢筋的腐蚀速率明显的随溶液中SO_4^{2-}含量的增加呈先增大后减小趋势，即模拟混凝土孔隙液介质中，一定含量的SO_4^{2-}可以促进钢筋的腐蚀；

(2) 成比例增加溶液液中SO_4^{2-}和Cl^-的含量，以模拟腐蚀渐变过程。浓度渐变过程中，钢筋表面沉积盐膜变得致密，钢筋腐蚀阴极过程的扩散阻力增大，腐蚀速率减小。此外溶液中Cl^-、SO_4^{2-}含量不同会影响表面沉积层的形貌，造成不同类别盐渍土模拟液中钢筋腐蚀速率的差异，Cl^-/SO_4^{2-}比例较高的氯盐渍土模拟液及亚氯盐渍土模拟液中，电极表面沉积盐膜较为疏松，有利于腐蚀反应的进行。

参考文献

[1] Metha P K. Durability of concrete- fifty years of progress [A]. Durability of Concrete, Second International Conference [C]. Montreal Canada: [s. n.] 1991: 1

[2] Glass G K, Buenfled N R. The influence of chloride binding on the chloride in due corrosion risk in reinforced concrete [J]. Corros. Sci., 2000, 42(2): 329

[3] Shi X M, Xie N, Fortune K, et al. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 30: 125

[4] Saassouh B, Lounis Z. Probabilistic modeling of chloride-induced corrosion in concrete structures using first- and second-order reliability methods [J]. Cem. Concr. Compos., 2012, 34: 1082

[5] 杜雅丽, 张俊喜, 蒋俊等. Cl^-浓度渐变的混凝土孔隙液中钢筋的腐蚀过程 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 331

[6] Soylev T A, Francois R. Quality of steel in concrete interface and corrosion of reinforcing steel [J]. Cem. Concr. Res., 2003, 33(9): 1407

[7] Castel A, Vidal T, Francois R, et al. Influence of steel-concrete interface quality on reinforcement corrosion induced by chlorides [J]. Mag. Concr. Res., 2003, 55(2): 151

[8] Li Y, Zhang H, Wang X, et al. Growth kinetics of oxide films at the polyaniline/mild steel interface [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 4044

[9] Hui Y, Kuang-Tsan K, Yang C L. Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 26: 723

[10] Abd El Haleem S M, Abd El Wanees S, Abd El Aal E E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: IV. Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 1675

[11] Al Teyyib A J, Somuah S K, Booh J K, et al. Laboratory study on the effect of sulphate ions on rebar corrosion [J]. Cem. Concr. Res., 1988, 18: 774

[12] Browne R D. Design prediction of the life for reinforced concrete in marine and other chloride environments [J]. Durab. Build. Mater., 1982, 1: 113

[13] Saleem M, Shameemt M, Hussain S E, et al. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity Portland cement concrete [J]. Constr. Build. Mater., 1996, 10(3): 209

[14] Dehwah H A F, Austin S A, Maslehuddin M. Chloride-induced reinforcement corrosion in blended cement concretes exposed to chloride-sulphate environment [J]. Mag. Concr. Res., 2002, 54(5): 33

[15] Al-Amoudi O S B, Maslehuddin M. The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion [J]. Cem. Concr. Res., 1993, 23(1): 139

[16] Al-Amoudi O S B, Rasheeduzzafar M, Maslehuddin A S N. Influence of sulfate ions on chloride induced reinforcement corrosion in Portland and blended cement concretes [J]. Cem. Concr. Aggregates, 1994, 16(1): 3

[17] Holden W R, Page C L, Short N R. The influence of chlorides and sulfates on concrete durability. In: Crane AP, editor [A]. Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction [C]. London: Society of Chemical Industry; 1983: 143

[18] 刘晓敏. 硫酸盐和温度对钢筋腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(1): 55

[19] 张俊喜, 王灵芝, 蒋俊等. 钢筋在模拟碳化渐变条件下的腐蚀过程研究 [J]. 建筑材料学报, 2014, 17(1): 66

[20] 王俊, 董彩常, 吴亚洲. 碳钢在察尔汗盐湖卤水中的腐蚀性为研究 [J]. 腐蚀研究, 2010, 24(9): 45

